(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107635659 A
(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201680013953.9

(22)申请日 2016.02.09

(30)优先权数据
1551873 2015.03.05 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/052696 2016.02.09

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/139034 FR 2016.09.09

(71)申请人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃－马迈松

(72)发明人 A.卡比亚 A.于贡

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 黄念

(51)Int.Cl.
B01J 23/66(2006.01)
B01J 35/00(2006.01)
B01J 35/02(2006.01)
B01J 35/08(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
B01J 37/02(2006.01)
B01J 37/06(2006.01)
B01J 37/10(2006.01)
B01J 37/18(2006.01)
C07C 5/05(2006.01)
C07C 7/163(2006.01)
C07C 11/08(2006.01)
C10G 45/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

包含均匀分散在多孔载体中的金的催化剂

(57)摘要

包含金和含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体的催化剂，其中相对于催化剂的总重量，金含量为0.01重量%-5重量%，并且其中金的颗粒均匀地遍布所述多孔载体分布并具有通过透射电子显微镜测量的0.5-5nm的尺寸。

CN 107635659 A

1.包含金和含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体的催化剂，其中相对于催化剂的总重量，金含量为0.01重量%-5重量%，并且其中金的颗粒均匀地遍布所述多孔载体分布并具有通过透射电子显微镜测量的0.5-5nm的尺寸。

2.如权利要求1所述的催化剂，其特征在于，通过透射电子显微镜估算的所述金的平均颗粒尺寸为0.5nm-3nm。

3.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂，其特征在于，所述金的金属分散度D为30%-100%。

4.如权利要求1-3中任一项所述的催化剂，其特征在于，所述多孔载体选自氧化镁、铝氧化物(氧化铝)、硅氧化物(二氧化硅)、氧化锆、氧化钛或氧化铈，单独或作为混合物使用。

5.如权利要求1至4中任一项所述的催化剂，其特征在于，所述多孔载体选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

6.如权利要求1-5中任一项所述的催化剂，其特征在于，其包含相对于催化剂的总重量为小于200重量ppm的残余氯含量。

7.制备如权利要求1-6所述的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

a)制备含有金的前体的水溶液；

b)采用步骤a)中获得的所述溶液浸渍含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体；

c)熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体，以获得催化剂前体；

d)使步骤c)中获得的催化剂前体与含有脲的溶液接触；

e)在70℃-300℃的温度下干燥步骤d)中获得的催化剂前体。

8.如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述熟化步骤进行0.5-40小时。

9.如权利要求7或权利要求8所述的方法，其特征在于，通过干法浸渍进行所述浸渍步骤b)。

10.如权利要求7-9中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤d)和步骤e)之间洗涤所述催化剂前体。

11.如权利要求7-10所述的方法，其特征在于，在步骤c)和步骤d)之间进行用于在70℃-120℃的温度下干燥步骤c)中获得的所述催化剂前体的步骤。

12.如权利要求7-11中任一项所述的方法，其特征在于，步骤d)中的脲/金摩尔比为1-1000。

13.如权利要求7-12中任一项所述的方法，其特征在于，其还包括其中通过与还原气体接触对由步骤e)获得的经干燥的催化剂进行还原处理的步骤f)。

14.如权利要求13所述的方法，其特征在于，在40℃-500℃的温度下进行所述步骤f)。

15.采用如权利要求1-6中任一项所述的催化剂或如权利要求7-14中任一项所述制备的催化剂将C2-C4馏分选择性氢化的方法，其中温度为0℃-500℃，压力为0.1-20MPa，液体进料的时空间速度为0.1-50h^{-1}，气态进料的时空间速度为500-30000h^{-1}。

包含均匀分散在多孔载体中的金的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及多相催化剂领域，更具体地涉及包含金的负载型多相催化剂。

现有技术

[0002] 作为最贵重金属，金长期被认为是无催化活性的，直至其催化性质被发现，特别是在CO的氧化反应中，其通过将金制备成负载于可还原的氧化物上的具有小于约5nm的尺寸的纳米颗粒的形式(Haruta M.等人，Chemistry Letters，1987，2，405-408“*Novel gold catalysts far the oxidation of carbon monoxide at a temperature for below 0 degrees℃*”)。之后，发现大量的反应构成了基于金的催化剂的应用，特别是在选择性氢化反应、氢氯化反应、用水转化气体的反应(也称为“水煤气变换反应”)、或实际上环氧乙烷和氯乙烯的生产中。

[0003] 通常，多相催化剂包含至少一种可以为沉积在载体上的小金属颗粒形式的金属，所述载体可以是高熔点氧化物。所述载体中的金属颗粒的宏观分布构成了催化活性和选择性的重要标准。

[0004] 通过多孔载体的干法浸渍的含金的多相催化剂的常规制备通常导致金在成型的固体中的均匀分布。然而，获得的金的颗粒尺寸通常高，约20-30nm，这导致催化剂的活性较低。

[0005] 在快速和连续反应，例如选择性氢化的背景下，目的通常是将金属颗粒分布在载体的外周处的壳中，以避免出现粒内材料转移的问题，这可能导致活性的缺乏和选择性的丧失。这种类型的催化剂通常被称为“蛋壳型”催化剂。

[0006] 因此，文献US2003/232719公开了制备用于乙炔的选择性氢化的包含金的催化剂的方法。相对于催化剂的总重量，金的重量含量为0.05重量%-5重量%。约90重量%的金分布在载体的外周处，形成厚度约250微米的壳(蛋壳)。

[0007] 文献US2010/010278公开了在催化剂的固定床上将轻质馏分(C2)选择性氢化的方法，所述催化剂包含载体和仅包含金或包含钯和金(其中金/钯摩尔比大于5)的金属相。所述催化剂通过将金前体的溶液加入载体然后将其全部加热至60℃-100℃的温度来制备。然后将脲溶液加入含有所述载体和所述金前体的溶液中。加入脲后，持续搅拌悬浮液，通常在60℃-100℃的温度下持续30分钟-24小时。然后回收获得的催化剂前体并洗涤。然后将催化剂前体干燥并通过在100℃-500℃的温度下在氢中进行还原来活化。获得的催化剂包含分布在载体的外周处的金或金和钯，由此形成壳层(蛋壳)。因此，如该文献所述，通过采用脲的沉积-沉淀的制备导致产生在成型的载体上的蛋壳型分布中的具有小尺寸的金的颗粒。

[0008] 令人吃惊地并与现有技术的方法相反，本申请人已经确定可以提供基于金的负载型催化剂，所述催化剂包含均匀分布在多孔载体中(不是如现有技术中描述的在载体的外周处的蛋壳的形式)的金的小颗粒。具体而言通过包括浸渍金、然后熟化、然后用脲洗涤的制备方法获得催化剂的这些特征。

[0009] 与已知的催化剂相比，获得的催化剂在选择性氢化的活性方面、更具体而言是在

轻质馏分的选择性氢化方面具有改善的催化性质。

[0010] 发明目的

在第一方面，本发明涉及包含金和含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体的催化剂，其中相对于催化剂的总重量，金含量为0.01重量%-5重量%，并且其中金的颗粒均匀地遍布所述多孔载体分布并具有通过透射电子显微镜测量的0.5-5nm的尺寸。

[0011] 有利地，通过透射电子显微镜估算的金的平均颗粒尺寸为0.5nm-3nm，更优选小于3nm。

[0012] 优选地，所述金的金属分散度D为30%-100%。

[0013] 优选地，所述多孔载体选自氧化镁、铝氧化物(氧化铝)、硅氧化物(二氧化硅)、氧化锆、氧化钛或氧化铈，单独或作为混合物使用。

[0014] 有利地，所述多孔载体选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

[0015] 优选地，所述催化剂包含相对于催化剂的总重量为小于200重量ppm的残余氯含量。

[0016] 另一方面，本发明涉及制备根据本发明的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

a)制备含有金的前体的水溶液；

b)采用步骤a)中获得的所述溶液浸渍含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体；

c)熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体，以获得催化剂前体；

d)使步骤c)中获得的催化剂前体与含有脲的溶液接触；

e)在70℃-300℃的温度下干燥步骤d)中获得的催化剂前体。

[0017] 有利地，所述熟化步骤进行0.5-40小时。

[0018] 优选地，通过干法浸渍进行所述浸渍步骤b)。

[0019] 有利地，在步骤d)和步骤e)之间洗涤所述催化剂前体。

[0020] 优选地，在步骤c)和步骤d)之间进行用于在70℃-120℃的温度下干燥步骤c)中获得的所述催化剂前体的步骤。

[0021] 有利地，步骤d)中的脲/金摩尔比为1-1000。

[0022] 在一个具体实施方案中，根据本发明的方法还包括其中通过与还原气体接触来对由步骤e)获得的经干燥的催化剂进行还原处理的步骤f)。

[0023] 有利地，在40℃-500℃的温度下进行步骤f)。

[0024] 另一方面，本发明涉及采用本发明的催化剂或根据本发明的方法制备的催化剂将C2-C4馏分选择性氢化的方法，其中温度为0℃-500℃，压力为0.1-20MPa，液体进料的时空间速度为0.1-50h^{-1}，气态进料的时空间速度为500-30000h^{-1}。

[0025] 详细描述

下文提供的化学元素的族根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics，由CRC Press出版，主编D.R. Lide，第81版，2000-2001)给出。作为示例，CAS分类中的第VIII族对应于来自新的IUPAC分类的第8列、第9列和第10列的金属。

[0026] 催化剂

本发明涉及至少一种粒料(grain)形式的催化剂，其包含金和含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体，其中相对于催化剂的总重量，金含量为0.01重量%-5重量%，优选0.02重量%-4重量%，更优选0.02重量%-3重量%，并且其中金的颗粒均匀地遍布所述多孔载体分布

并具有通过透射电子显微镜(TEM)测量的0.5-5nm、优选小于4nm、更优选小于3.5nm、还更优选小于3.0nm的尺寸，所述金均匀地分布在多孔载体的所述粒料中。

[0027] 根据本发明，术语“粒料”是指成型的多孔载体。

[0028] 所述金均匀地分布在多孔载体的粒料中，其中系数R(在下文中定义)为0.8-1.2。

[0029] 有利地，所述多孔载体的比表面积为1-300m^2/g，优选2-200m^2/g，更优选3-150m^2/g。

[0030] 有利地，相对于催化剂的总重量，残余氯含量小于200重量ppm，优选小于100重量ppm，更优选小于50重量ppm。

[0031] 优选地，分散度，即相对于引入的全部金的表面金的量，为30%-100%，优选35%-100%，并且高度优选38%-100%。颗粒分散度是一个无量纲的数字，通常以百分数(%)表示。随着颗粒变小，分散度变大。它被定义在R.Van Hardeveld和F. Hartog的出版物“*The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*”，Surface Science 15,1969,189-230中。

[0032] 有利地，所述多孔载体选自氧化镁、铝氧化物(氧化铝)、硅氧化物(二氧化硅)、氧化锆、氧化钛或氧化铈，单独或者作为其混合物使用。优选地，所述多孔载体是铝的氧化物(氧化铝)或硅的氧化物(二氧化硅)。更优选地，所述载体是氧化铝。

[0033] 根据本发明，所述多孔载体的粒料是珠粒、三叶形(trilobes)、挤出物、丸粒或不规则和非球形的聚集体(其具体的形状可以由破碎步骤产生)的形式。高度有利地，所述载体粒料是珠粒或挤出物的形式。还更有利地，所述载体粒料是珠粒的形式。所述催化剂的粒料尺寸为1mm-10mm，优选为1.5-8mm。

[0034] 如果选择的多孔载体由氧化铝形成，则它可以等同地为α、δ、θ、x、γ等晶体形式，单独或作为混合物。

[0035] 所述载体的总孔体积为0.1-1.5cm^3/g，优选0.2-1.4cm^3/g，更优选0.25-1.3cm^3/g。根据ASTM标准D4284-92，采用140°的润湿角，例如使用来自Micromeritics®的Autopore® III型仪器通过水银测孔法测量总孔体积。

[0036] 通过氮物理吸附测量BET比表面积。如Rouquerol F;Rouquerol J.;Singh K.在“Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”,Academic Press,1999中所述，根据ASTM标准D3663-03，通过氮物理吸附测量BET比表面积。

[0037] 系数R的定义

通过Castaing微探针获得催化剂载体粒料中的元素的分布曲线。沿珠粒或挤出物的直径记录至少30个分析点。由此产生对于$x \in [-r;+r]$而言的分布曲线$c(x)$，其中c是元素的局部浓度，r是珠粒或挤出物的半径，x是相对于该粒料的中心沿粒料的直径的分析点的位置。

[0038] 元素的分布通过无量纲系数R表征，其通过作为直径上的位置的函数而增加的重量来衡量局部浓度。根据定义：

$$R=\int_{-r}^{r}c(x)x^{2}dx\Big/\frac{r^{2}}{3}\int_{-r}^{r}c(x)dx$$ 。

[0039] 因此，具有均匀的浓度的元素具有等于1的系数R，以圆顶形曲线(载体的核处的浓度高于载体的边缘处的浓度)沉积的元素具有大于1的系数，并且以蛋壳型曲线(载体的边缘处的浓度高于载体的核处的浓度)分布的元素具有小于1的系数。通过Castaing微探针的分析为x的有限数量的值提供了浓度值，因此使用本领域技术人员公知的积分方法对R进行数值评估。优选地，使用梯形法确定R。

[0040] 催化剂制备方法

本发明还涉及制备催化剂的方法，其包括以下步骤：

a)制备含有金的前体的水溶液；

b)采用步骤a)中获得的所述溶液浸渍所述多孔载体，浸渍于含有至少一种高熔点氧化物的多孔载体的至少一种粒料上，优选通过干法浸渍；

c)熟化步骤b)中获得的所述经浸渍的多孔载体的粒料，以获得催化剂前体；

-任选地，在空气中在50℃-300℃的温度下干燥步骤c)中获得的催化剂前体；

d)使步骤c)中获得的所述催化剂前体(任选地经干燥)与含有脲的溶液接触；

-任选地，将步骤d)中获得的催化剂前体过滤和/或洗涤；

e)在空气中在50℃-300℃的温度下干燥步骤d)中获得的催化剂前体(任选地经过滤和/或洗涤)；

f)任选地，在还原气氛(或氢气)中对由步骤e)获得的经干燥的催化剂进行还原处理。

[0041] 根据本发明，所述制备方法不包括催化剂前体的非还原、热氧化或中性热处理，以避免形成粗大的金的颗粒(即大于5nm)。

[0042] a)在含水相中制备浸渍溶液

通过将金前体盐溶解在水中来制备所述溶液。

[0043] 使用的金的前体盐具有大于0的金属的氧化态，并且可溶于水溶液中。所述金前体盐可以是例如卤化物。它优选选自金的氯化物，例如三氯化金、四氯金酸、四氯金酸钠或四氯金酸钾。优选地，使用的前体是四氯金酸。

[0044] 通常，制备温度为5℃-40℃，优选15℃-35℃。所述溶液中的金的浓度优选为1mmol/L-1mol/L、即0.2g/L-200g/L。

[0045] b)通过浸渍于载体上来沉积步骤a)中制备的溶液

然后将步骤a)中制备的溶液浸渍于多孔载体上。所述载体可以在静态或动态模式下通过干法浸渍、过量浸渍或耗尽浸渍(depleted impregnation)来浸渍。干法浸渍是优选的。所述浸渍可以在一个或多个连续的浸渍步骤中进行。

[0046] 所述干法浸渍步骤包括使所述多孔载体与至少一种含有至少一种金的前体的溶液接触；体积等于待浸渍的所述载体的孔体积。该溶液含有为获得催化剂上所需的最终金含量所需的浓度的金属金前体。

[0047] 所述多孔载体具有1-300m^2/g、优选2-200m^2/g、更优选3-150m^2/g的比表面积。

[0048] 可以任选地在所述浸渍步骤之前对所述多孔载体进行一系列处理，例如煅烧或水合步骤。

[0049] c)熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体

在浸渍后，通常将经浸渍的多孔载体熟化0.5-40小时，优选1-30小时，优选在环境温度下熟化。优选地，所述熟化步骤在空气中且优选在相对湿度为20%-100%、优选70%-100%的湿空气中进行。

[0050] 任选地，可以干燥催化剂前体，以消除在浸渍期间引入的所有或一部分的水，优选在50℃-300℃、更优选在70℃-250℃的温度下干燥。干燥时间为0.5h-20h。干燥通常在烃燃烧空气(combustion air)、优选甲烷中或在包含0-80克水/千克燃烧空气，氧含量为5体积%-25体积%，二氧化碳含量为0-10体积%的经加热的空气中进行。

[0051] d)用脲处理

通常在搅拌下使步骤c)中获得的催化剂前体(任选地经干燥)与至少含有脲的水溶液接触。

[0052] 所述至少含有脲的水溶液的体积为成型的催化剂的孔体积的1-100倍。脲/金摩尔比为1-1000，优选2-700，更优选3-300。

[0053] 通常，所述溶液的温度保持恒定并且为5℃-120℃，优选15℃-100℃。所述水溶液在装置中的停留时间为0.5-20小时。

[0054] 将脲稀释在有机溶剂(例如乙醇)和/或含水溶剂中；优选地，所述溶剂为水。

[0055] 所述含有脲的溶液也可以含有其他有机化合物，例如氨。

[0056] 优选地，所述溶液仅含有脲和水。

[0057] 过滤/洗涤

任选地，可以使用本领域技术人员已知的任何技术来过滤步骤d)中获得的催化剂前体。

[0058] 任选地，优选用水洗涤所述催化剂前体。一个或多个洗涤步骤采用的水的总体积为使用的催化剂体积的1-30倍。洗涤可以在一个或多个步骤中进行。洗涤所述催化剂前体意味着可以消除所述催化剂前体中存在的脲和/或氯。

[0059] 洗涤时间通常为1分钟-10小时，优选5分钟-8小时，更优选10分钟-7小时。

[0060] e)干燥步骤d)中获得的催化剂前体

通常干燥催化剂前体，以消除在浸渍期间引入的全部或一部分的水，优选在50℃-300℃，更优选在70℃-250℃的温度下干燥。干燥时间为0.5-20小时。

[0061] 干燥通常在烃燃烧空气、优选甲烷中或在包含0-80克水/千克燃烧空气，氧含量为5体积%-25体积%，二氧化碳含量为0-10体积%的经加热的空气中进行。

[0062] f)在还原气氛中将步骤e)中得到的经干燥的催化剂热处理(任选的步骤)

任选地，通常在干燥后将所述催化剂还原。该步骤优选在还原气体的存在下原位(即在其中进行催化转化的反应器中进行)或非原位进行。通常，还原温度为40℃-500℃，优选约100℃-约400℃。

[0063] 所述还原在包含25体积%-100体积%的氢、优选100体积%的氢的还原气体的存在下进行。氢任选地补充有对于还原而言是惰性的气体，优选氩、氮或甲烷。所述还原通常包括温度升高阶段，随后是恒温阶段。

[0064] 用于还原的恒温阶段的持续时间通常为0.5-10小时，优选2-8小时。

[0065] HSV通常为150-3000升还原气体每小时每升催化剂，优选300-1500升还原气体每

小时每升催化剂。在本发明的上下文中使用的术语“HSV”是指时空间速度，其定义为待处理的进料的体积流量与装入反应器中的催化剂的体积之间的比。所述时空间速度以h^{-1}表示。

[0066] 本发明还涉及由本发明中描述的催化剂制备方法获得的催化剂。

[0067] 根据本发明的催化剂的用途

根据本发明的催化剂可以用于催化反应中，例如来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C2馏分、C3馏分、C4馏分、C5馏分和来自蒸汽裂化的汽油(也称为裂解汽油)的选择性氢化。优选地，进料是来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C2馏分、C3馏分、C4馏分。更优选地，根据本发明的催化剂用于将轻质馏分(C2-C4)的选择性氢化的催化反应中。

[0068] 由于选择性氢化方法可以将大多数不饱和化合物转化为相应的烯烃，，避免完全饱和以及由此形成相应的烷烃，对于从C3-C5油馏分中和从裂解汽油中消除多不饱和化合物而言，该方法已经稳定地成为主导性的。选择性氢化可以在气相或液相中进行，优选在液相中进行。事实上，可以使用液相反应来降低能量成本并增加催化剂的寿命周期。

[0069] 通常，在0℃-500℃的温度、0.1-20MPa的压力、对于液体进料而言为0.1-50h^{-1}的时空间速度、对于气体进料而言为500-30000h^{-1}的时空间速度下进行选择性氢化。

[0070] 根据本发明的催化剂也可用于氧化CO的反应、氢氯化反应、用水转化气体(也称为“水煤气变换反应”)以及环氧乙烷和氯乙烯的生产中。

[0071] 在高温下运行烃转化方法，例如蒸汽裂化或催化裂化，并产生各种不饱和分子，例如乙烯、丙烯、直链丁烯、异丁烯、戊烯以及含有多至约15个碳原子的不饱和分子。同时，还形成了多不饱和化合物：乙炔、丙二烯和甲基乙炔(或丙炔)、1,2-丁二烯和1,3-丁二烯、乙烯基乙炔和乙基乙炔，以及具有相当于C5 +汽油馏分的沸点的其他多不饱和化合物。

[0072] 所有这些多不饱和化合物必须被消除，从而允许在石化方法，例如聚合单元中使用各种馏分。

实施例

[0073] 下文给出的实施例旨在显示选择性氢化的催化活性的改善。实施例1至实施例3涉及制备不根据本发明的催化剂的方法，实施例4涉及制备催化剂的方法。

[0074] 实施例5涉及将这些催化剂应用至选择性氢化反应。这些实施例以举例说明的方式给出，并不以任何方式限制本发明的范围。

[0075] 实施例1：催化剂C1-2重量%的$Au/\delta-Al_2O_3$(不根据本发明)

该实施例显示了仅通过干法浸渍(因此不用脲洗涤)的金-氧化铝催化剂的常规制备。

[0076] 通过在25℃下、在搅拌下用约50mL的去矿物质水稀释两克的$HAuCl_4.3H_2O$来制备浓度为20g/L(102mmol/L)的金的储备溶液。然后将该溶液的一部分浸渍在20克的比表面积为140m^2/g并被成型为粒料尺寸为2-4mm的珠粒形式的δ氧化铝上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在120℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0077] 催化剂C1含有相对于催化剂的总重量为2重量%的金和相对于催化剂的总重量为1.6重量%的氯。

[0078] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀，分布系数R(Au)=0.91。

[0079] 通过透射电子显微镜测量的金颗粒的平均尺寸为30nm。相应的平均分散度为4%。

[0080] 实施例2:催化剂C2-2重量%的Au/δ-Al_2O_3(不根据本发明)

该实施例显示了通过沉积-沉淀来制备催化剂,其中将金和脲同时以溶液形式引入,例如如文献FR 2 932 177中所述。

[0081] 将包含20克的比表面积为140m^2/g并被成型为粒料尺寸为2-4mm的珠粒形式的δ氧化铝载体和150mL的水的悬浮液置于反应器中并加热至80℃。将20mL的20g/L(102mmol/L)金溶液引入该反应器中。接着,加入1.2克的被稀释成20mL的脲。脲/金摩尔比为100。将悬浮液搅拌6小时。通过布氏漏斗过滤固体,然后用150mL的水洗涤三次。

[0082] 在空气中在120℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0083] 催化剂C2含有相对于催化剂的总重量为1.7重量%的金和相对于催化剂的总重量为小于0.03重量%的氯含量。

[0084] 通过Castaing微探针对催化剂C2的表征表明金分布在催化剂的外周处,分布系数R(Au)=0.41。

[0085] 通过透射电子显微镜测量的金的平均颗粒尺寸为4nm。相应的平均分散度为33%。

[0086] 实施例3:催化剂C3-2重量%的Au/δ-Al_2O_3(不根据本发明)

该实施例显示了通过在δ型氧化铝上使金与氨(代替脲)接触来制备催化剂。

[0087] 通过在25℃下、在搅拌下用约50mL的去矿物质水稀释两克的$HAuCl_4.3H_2O$来制备浓度为20g/L(102mmol/L)的金的储备溶液。然后将该溶液的一部分浸渍在20克的比表面积为140m^2/g并被成型为粒料尺寸为2-4mm的珠粒形式的δ氧化铝上。然后用150mL的浓度为0.2mol/L的氨溶液将固体洗涤3次。然后用150mL的水洗涤固体。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在120℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0088] 催化剂C3含有相对于催化剂的总重量为1.8重量%的金和0.03重量%的氯。

[0089] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀,分布系数R(Au)=0.85。

[0090] 通过透射电子显微镜测量的金颗粒的平均尺寸为5.3nm。相应的平均分散度为23%。

[0091] 实施例4:根据本发明的催化剂C4,2重量%的Au/δ-Al_2O_3的制备

通过在25℃下、在搅拌下用约50mL的去矿物质水稀释两克的$HAuCl_4.3H_2O$来制备浓度为20g/L(102mmol/L)的金的储备溶液。然后将该溶液的一部分浸渍在20克的比表面积为140m^2/g并被成型为粒料尺寸为2-4mm的珠粒形式的δ氧化铝上。在干燥前在密闭和潮湿的介质中在空气中对经浸渍的载体进行20小时的熟化步骤。在空气中在100℃下将得到的固体干燥2小时。然后用浓度为60g/L的脲溶液浸渍催化剂。将悬浮液在70℃下搅拌4小时。脲/金摩尔比为20。然后过滤固体并用150mL的水洗涤4次。在空气中在120℃下将得到的固体干燥2小时。然后在氢气流中在300℃下将催化剂还原2小时。

[0092] 催化剂C4含有相对于催化剂的总重量为1.9重量%的金并且具有小于0.03重量%的氯含量。

[0093] 通过Castaing微探针对催化剂的表征表明金分布均匀,分布系数R(Au)=0.95。

[0094] 通过透射电子显微镜测量的金颗粒的平均尺寸为2.5nm。相应的平均分散度为44%。

[0095] 下表1总结了各催化剂C1至催化剂C4的特征。

[0096] 表1

催化剂	C1	C2	C3	C4
载体	δ-Al_2O_3	δ-Al_2O_3	δ-Al_2O_3	δ-Al_2O_3
R	0.91	0.41	0.85	0.95
尺寸(nm)	30	4.0	5.3	2.5
分散度(%)	4	33	23	44

[0097] 观察到只有将采用金前体浸渍、然后是熟化步骤以及通过洗涤与脲接触进行组合的制备才能产生包含具有非常良好的分散度并且以均匀的方式遍布多孔载体分布的粒料的小尺寸的金的颗粒的催化剂。

[0098] 实施例5:选择性氢化

在丁二烯的选择性氢化中测试催化剂C1至催化剂C4。

[0099] 采用催化剂C1、催化剂C2、催化剂C3和催化剂C4处理含有0.3%的丁二烯、30%的丁烯、20%的氢以及补充的氦的进料。

[0100] 在反应之前,在纯氢气流中在300℃下将催化剂C1至催化剂C4活化2小时。将100mg的催化剂置于下流式的管式反应器中。该反应器的压力保持在0.1MPa。采用30000h^{-1}的时空间速度(GHSV)。通过气相色谱法在反应器出口处连续测量进料和流出物的组成。

[0101] 性能被表示为温度T1,其被定义为获得98%的丁二烯转化率所需的温度。催化剂C1至催化剂C4的温度T1报告在表2(下文)中。

[0102] 表2

催化剂	温度T1(℃)
C1 (不根据本发明)	270
C2 (不根据本发明)	168
C3 (不根据本发明)	176
C4 (根据本发明)	159

[0103] 根据本发明的催化剂C4比催化剂C1、催化剂C2和催化剂C3更有活性。